



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 101 55 470 A 1

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 07 D 301/03  
C 07 D 303/04  
C 07 C 7/144

21 Aktenzeichen: 101 55 470.2  
22 Anmeldetag: 12. 11. 2001  
43 Offenlegungstag: 22. 5. 2003

DE 101 55 470 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:  
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,  
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

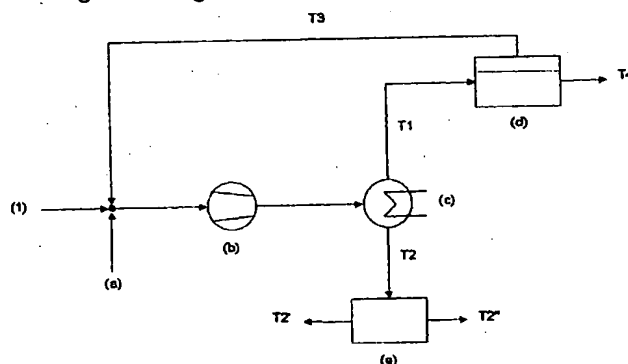
72 Erfinder:  
Bitterlich, Stefan, Dr., 67246 Dirmstein, DE;  
Rehfinger, Alwin, Dr., 67112 Mutterstadt, DE; Berg,  
Anne, Merksem, BE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Synthese von Propylenoxid unter Propen-Rückgewinnung

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Propylenoxid durch Epoxidation von Propen, wobei nicht-umgesetztes Propen ganz oder teilweise aus einem Abstrom dieser Synthese zurückgewonnen wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstrom ganz oder teilweise wenigstens folgenden Schritten zur Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen unterworfen wird:

- (i) Zuführung von Stickstoff;
- (ii) Kompression;
- (iii) Kondensation;
- (iv) Gaspermeation und
- (v) Auftrennung.



DE 101 55 470 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Propylenoxid durch Epoxidation von Propen, wobei nicht umgesetztes Propen ganz oder teilweise aus einem Abstrom dieser Synthese zurückgewonnen wird. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Synthese von Propylenoxid durch Epoxidation von Propen, welche eine Einrichtung zur Rückgewinnung von Propen aus einem Abstrom dieser Synthese aufweist.

[0002] Im Rahmen vieler Propylenoxid-Syntheseverfahren strebt man, überwiegend aus prozessökonomischen Gründen, an, das im Verfahren nicht-umgesetzte Propen möglichst vollständig aus dem Produktaustrag zurückzugewinnen, gegebenenfalls zu reinigen und erneut als Edukt in das Verfahren zurückzuführen.

[0003] In einer möglichen Ausführungsform dieser Abtrennung und Rückführung von nicht-umgesetztem Propen wird der das Propen enthaltende Produktaustrag einer Destillation unterworfen. Hierbei wird das nicht-umgesetzte Propen zusammen mit Verbindungen mit niedrigeren Siedepunkten verglichen mit Propen aus dem Produktaustrag als sogenannte Leichtsiedefraktion entfernt. Aus dieser wird im Anschluss das nicht-umgesetzte Propen abgetrennt, gegebenenfalls aufbereitet und wieder in das Verfahren zurückgeführt. Derartige Verfahren sind u. a. in der DE 100 01 401.1 beschrieben.

[0004] Bei der Abtrennung von Propen stellt sich jedoch häufig das Problem, dass neben Propen noch Sauerstoff in einer Konzentration vorliegen kann, welche zur Bildung zündfähiger Gemische führt. Daher stellt die Abtrennung des Propens ein ernstes Sicherheitsrisiko dar.

[0005] Zur sicheren Aufarbeitung bzw. Abtrennung des Propens ist es aufgrund der eventuellen Bildung von zündfähigen Gemischen aus Sauerstoff und Propen notwendig, die Entstehung eines solchen Gemisches zu vermeiden.

[0006] Zu diesem Zweck schlägt beispielsweise die EP-B 0 719 768 vor, die destillative Abtrennung des nicht-umgesetzten Propens aus der Leichtsiedefraktion in einer sogenannten Absorptionszone durch ein geeignetes Absorptionsmittel vorzunehmen, sowie durch die zusätzliche Zugabe eines Inertgases in diese Absorptionszone, den Sauerstoff bis zu einer Konzentration zu verdünnen, bei welcher das Gemisch nicht mehr zündfähig ist.

[0007] Demgemäß erfordert die sichere Aufarbeitung der Leichtsiedefraktion, welche das nicht-umgesetzte Propen enthält, einen erhöhten apparativen sowie einen unmittelbar damit verbundenen erhöhten Energie-Aufwand. Dadurch gestaltet sich das Gesamtverfahren, d. h. die Herstellung von Propylenoxid, verbunden mit der Rückgewinnung und Rückführung nicht-umgesetzten Propens, häufig energieineffizient. Folglich erscheint die Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen für den Zweck der Rückführung in das Verfahren in der wirtschaftlichen Gesamtbetrachtung des Verfahrens häufig als unrentabel.

[0008] Es besteht jedoch gerade in der heutigen Zeit, nicht nur aufgrund des Gedankens der Ressourcenschonung, das Bedürfnis, jedes teilweise nicht-umgesetzte Edukt oder nicht unmittelbar im weiteren Verfahren nutzbare Zwischenprodukt auf wirtschaftlich sinnvolle Weise aufzuarbeiten und somit das Verfahren als Ganzes ökonomischer und damit letztlich auch wettbewerbstauglicher zu gestalten.

[0009] Aufbereitungsverfahren, die sich gegenüber dem oben beschriebenen Verfahren durch eine effizientere und/oder sicherere Abtrennung von nicht-umgesetztem Propen auszeichnen, sind in folgenden Druckschriften beschrieben: Die bereits genannte Patentanmeldung DE 100 01 401.1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid, worin

bei der Abtrennung von nicht-umgesetztem Propen aus einem Propen und Sauerstoff umfassenden Gemisch die Entstehung eines zündfähigen Gemisches vermieden wird. Im Rahmen dieser Druckschrift werden zunächst Propen und ein Hydroperoxid in einem Lösungsmittel in Anwesenheit eines Titansilikalit-Katalysators zu Propylenoxid unter Erhalt eines Gemisches umgesetzt, welches neben weiteren Komponenten auch nicht umgesetztes Propen und Sauerstoff aufweist. Aus diesem Gemisch wird durch einen katalytischen Prozess Sauerstoff unter Erhalt eines weiteren Gemisches, umfassend Propen, entfernt, wobei aus diesem weiteren Gemisch Propen destillativ abgetrennt und als Edukt in das Verfahren zurückgeführt wird.

[0010] Weitere Verfahren zur Abtrennung von Propen aus Produktgemischen der Propylenoxid-Herstellung sind in der DE 101 37 543.3 und der DE 101 35 296.4 offenbart.

[0011] Somit lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde ein weiteres Verfahren zur Synthese von Propylenoxid bereitzustellen, im Rahmen dessen es möglich ist, die Rückgewinnung von im Verfahren nicht-umgesetzten Propen sicher und effektiv durchzuführen.

[0012] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Synthese von Propylenoxid durch Epoxidation von Propen, wobei nicht umgesetztes Propen ganz oder teilweise aus einem Abstrom dieser Synthese zurückgewonnen wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstrom vollständig oder teilweise wenigstens folgenden Schritten zur Rückgewinnung von Propen unterworfen wird:

- (i) Zuführung von Stickstoff;
- (ii) Kompression;
- (iii) Kondensation;
- (iv) Gaspermeation; und
- (v) Auftrennung.

[0013] Dabei kann Propylenoxid nach allen gängigen Verfahren erhalten werden, z. B. durch Umsetzung von Propen mit Sauerstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, organischen Hydroperoxiden oder hypohalogeniden plus Basen, vorzugsweise durch Umsetzung von Propen mit Wasserstoffperoxid, weiter bevorzugt durch Umsetzung von Propen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators umfassend ein zeolithisches Material, insbesondere durch Umsetzung von Propen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators umfassend ein titanhaltiges zeolithisches Material mit TS-1-Struktur.

[0014] Herstellung von Propylenoxid durch Umsetzung von Propen mit Hydroperoxiden in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise eines Katalysators umfassend ein zeolithisches Material und insbesondere eines Zeolith-Katalysators der Struktur TS-1 ist beispielsweise aus der DE 100 55 652.3 und weiteren Patentanmeldungen der Anmelderin wie z. B. DE 100 32 885.7, DE 100 32 884.9, DE 100 15 246.5, DE 199 36 547.4, DE 199 26 725.1, DE 198 47 629.9, DE 198 35 907.1, DE 197 23 950.1, und dem darin zitierten Stand der Technik, deren diesbezüglicher Inhalt von vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird, bekannt.

[0015] In der Regel fällt bei dieser Synthese als Produkt Propylenoxid, zusammen mit nicht-umgesetztem Propen, geringen Mengen an Propan und weiteren Komponenten, wie beispielsweise Sauerstoff und Stickstoff im Austrag der jeweiligen Synthesanlage an.

[0016] Nach Abtrennung des gewünschten Produkts (Propylenoxid) durch dem Fachmann bekannte Abtrennverfahren, verbleibt ein Gemisch, welches nicht-umgesetztes Propen, Propan und weitere Komponenten wie beispielsweise Sauerstoff und Stickstoff aufweist. Dieses Gemisch wird

drucklos aus dem Syntheseverfahren abgeführt und als Abstrom (1) der Propylenoxidsynthese ganz oder teilweise dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen zugeführt.

[0017] Das in Rede stehende Verfahren zur Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen aus dem Abstrom (1) weist die Schritte (i) bis (v) (siehe auch Fig. 1) auf. Eine bevorzugte Ausführungsform der Verfahrensführung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt.

[0018] Der Abstrom (1) weist neben einem überwiegen- den Teil an nicht-umgesetztem Propen, Propan und Sauerstoff sowie weitere leicht flüchtige Komponenten auf.

[0019] Dem Abstrom (1) wird in einem Schritt (i) eine solche Menge an Stickstoff mittels einer Stickstoffzuführungseinheit (a) zugeführt, dass sich im Laufe des Verfahrens kein, aufgrund einer zu hohen Sauerstoffkonzentration, zündfähiges Gemisch ausbildet, welches ein ernstes Sicherheitsrisiko darstellen würde.

[0020] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zu Abstrom (1) vorzugsweise soviel Stickstoff zugegeben, dass das Stickstoff zu Sauerstoff-Verhältnis im nach der Stickstoffzugabe vorliegenden Gemisch größer oder gleich 7,3 ist.

[0021] Die Zuführung von Stickstoff zum Abstrom (1) kann an jeder dafür geeigneten Stelle vor der Membraneinheit (d) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Zuführung von Stickstoff vor der Kompressionseinheit (b).

[0022] Weiterhin kann dem Abstrom (1) ein aus Schritt (iv) stammender Teilstrom T3, das Permeat, zugeführt werden, wobei die Zuführung des Permeats T3 vor oder nach der Zuführung des Stickstoffs zum Abstrom (1) vorgenommen wird.

[0023] In einem weiteren Schritt (ii), welcher sich an Schritt (i) anschließt, wird der mit Stickstoff und dem Permeat T3 aus Schritt (iv) versetzte Abstrom in einer dafür geeigneten Kompressionseinheit (b) komprimiert.

[0024] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das in die Kompressionseinheit (b) eingeführte Gemisch bis zu einem Enddruck im Bereich von 5 bis 35 bar, bevorzugt 10 bis 30 bar, besonders bevorzugt 15 bis 25 bar komprimiert. [0025] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren der oben beschriebenen Art, in welchem die Kompression in Schritt (ii) in einem Bereich von 15 bar bis 25 bar durchgeführt wird.

[0026] In einem weiteren Schritt (iii), welcher sich unmittelbar an Schritt (ii) anschließen kann, wird der mit Stickstoff und Permeat T3 versetzte und komprimierte Abstrom in einem oder mehreren dazu geeigneten Kondensatoren in wenigstens zwei Teilströme, einen gasförmigen Teilstrom T1 und einen wenigstens eine flüssige Phase aufweisenden Teilstrom (Kondensat) T2 aufgetrennt.

[0027] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt die Kondensation des Abstroms in einem Temperaturbereich von -20 bis 50°C, bevorzugt -10 bis 35°C, besonders bevorzugt 0 bis 20°C.

[0028] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren der oben beschriebenen Art, in welchem die Kondensation in Schritt (iii) in einem Bereich von -20°C bis 50°C durchgeführt wird.

[0029] Der gasförmige Teilstrom T1 weist neben dem verbleibenden Teil an nicht-umgesetztem Propen und Sauerstoff noch weitere flüchtige Komponenten auf und wird zur weiteren Aufarbeitung einer Gaspermeation in Schritt (iv) unterworfen.

[0030] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren der oben beschriebenen Art, wobei in Schritt (iii) eine Aufteilung in zwei Teilströme T1 und T2 erfolgt

und der gasförmige Teilstrom T1 Schritt (iv) und der wenigstens eine flüssige Phase aufweisende Teilstrom T2 wenigstens einem weiteren Aufarbeitungsschritt zugeführt wird.

[0031] In einem weiteren Schritt (iv), welcher sich in der Regel an Schritt (iii) anschließt, wird der gasförmige Teilstrom T1 unter einem Kompressionsdruck im Bereich von 5 bis 35 bar, bevorzugt unter einem Kompressionsdruck abzüglich der Druckverluste in der Kondensationseinheit sowie der zu- und abführenden Rohrleitungen einer Membraneinheit (d) zugeführt, in welcher er durch Gaspermeation in zwei weitere Teilströme T3, dem Permeat und das Retentat T4 aufgetrennt wird.

[0032] Durch die im Rahmen der vorliegenden Erfindung durchgeführte Gaspermeation ist es möglich, den sich noch in dem gasförmigen Teilstrom T1 befindlichen Rest an nicht-umgesetztem Propen ganz oder teilweise zurückzugewinnen.

[0033] Das Retentat T4 stellt vorzugsweise den an organischen Komponenten armen, auf der Membraneinheitsseite mit dem höheren Druck verbleibenden gasförmigen Teilstrom dar, welcher im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen Sauerstoffgehalt von weniger als 12%, bevorzugt weniger als 10% und besonders bevorzugt weniger als 9% aufweist. Die Hauptkomponente des Retentats T4 ist Stickstoff. Daneben weist das Retentat T4 noch geringe Anteile an nicht-umgesetztem Propen sowie Propan auf.

[0034] Durch diesen geringen Sauerstoffanteil im die Membraneinheit (d) verlassenden Retentat T4 kann gewährleistet werden, dass dieses ein nicht-explosives Gemisch darstellt und ohne diesbezügliche weitere Sicherheitsvorkehrungen in einem der Gaspermeation folgenden Schritt problemlos als Abgas entsorgt werden kann.

[0035] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren der oben ausgeführten Art, bei welchem das Retentat T4 als Abgas aus dem Verfahren entfernt wird.

[0036] Das Permeat T3 hingegen stellt vorzugsweise den an organischen Komponenten reicheren Teilstrom dar und weist neben dem sich nach Schritt (iii) noch in Teilstrom T1 befindlichen Rest an nicht-umgesetztem Propen noch Propan und Sauerstoff auf.

[0037] Das Permeat T3 permeiert auf der Membraneinheitsseite mit dem niedrigeren Druck und wird zur weiteren Verwertung des sich noch in ihm befindlichen nicht-umgesetzten Propens an eine beliebige Stelle vor dem Kompressionsschritt, Schritt (ii), wieder ins Verfahren zurückgeführt.

[0038] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren der oben beschriebenen Art, in welchem in Schritt (iv) eine Aufteilung in zwei Teilströme, das Permeat T3 und das Retentat T4, erfolgt, wobei das Permeat T3 einen höheren Anteil an organischen Komponenten aufweist als Retentat T4 und vor Schritt (ii) in das Verfahren zurückgeführt wird.

[0039] Der aus Schritt (iii) hervorgehende Teilstrom, das Kondensat T2, wird zur weiteren Aufarbeitung bzw. Rückgewinnung des in ihm enthaltenen nicht-umgesetzten Propens einem weiteren Schritt (v), einem Auftrennungsschritt unterworfen.

[0040] Grundsätzlich kann diese Auftrennung des Teilstroms T (2) in einen propenreichen Teilstrom T2' und einem propenarmen Teilstrom T2'' durch alle dem Fachmann bekannten Methoden vorgenommen werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Teilstrom T (2) zur Auftrennung bevorzugt einer Rektifikation unterworfen. In diesem Schritt erfolgt die destillative Auftrennung des Teilstroms T2 in einen propenreichen Teilstrom T2' und einem propenarmen Teilstrom T2'', wobei der propenreiche Teilstrom T2' als Eduktstrom wieder in das Verfahren zur Synthese von Propylenoxid zurückgeführt werden kann.

[0041] Im Rahmen des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens werden dabei insgesamt bis zu 95 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 98 Gew.-% des nicht-umgesetzten Propens, welches sich in dem in das Rückgewinnungsverfahren eingebrachten Abstrom (1) befindet, zurückgewonnen und wieder in das Verfahren zur Synthese von Propylenoxid zurückgeführt. Hierbei liegt der Reinheitsgrad des zurückgeführten Propens im Bereich von 90 bis 99,9%, besonders bevorzugt bei 95%.

[0042] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren oben beschriebener Art, wobei der Teilstrom T2 in Schritt (v) in einen propenreichen Teilstrom T2' und einen propenarmen Teilstrom T2" aufgetrennt wird, wobei der Teilstrom T2' als Edukt in das Syntheseverfahren von Propylenoxid durch Epoxidation von Propen zurückgeführt wird und der Teilstrom T2" weiteren Schritten zugeführt wird.

[0043] Der propenärmere Teilstrom T2", welcher weniger als 10%, besonders bevorzugt weniger als 5% des im Teilstrom (Kondensat) T2, enthaltenen nicht-umgesetzten Propens aufweist, kann in einem weiteren Schritt zur Energiegewinnung eingesetzt werden.

[0044] Zu diesem Zweck wird Teilstrom T2" unter Einsatz geeigneter, dem Fachmann bekannter Mittel aus dem Verfahren abgeleitet und anschließend vorzugsweise mit weiterem Sauerstoff versetzt und dann verbrannt. Die dabei freiwerdende Wärme kann beispielsweise in wirtschaftlich verwertbare Energieformen umgewandelt werden.

[0045] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren der oben beschriebenen Art, im Rahmen dessen der Teilstrom T2" in einem weiteren Schritt zur Energiegewinnung eingesetzt werden.

[0046] Beispielsweise kann die bei der Verbrennung des Teilstroms T2" freigesetzte Energie zur Erzeugung von Wasserdampf eingesetzt werden.

[0047] Dazu kann die bei der Verbrennung anfallende Verbrennungswärme zur Erwärmung eines fluiden Mediums zum Zwecke der Dampfgewinnung eingesetzt (Dampfgenerierung). Dieser so generierte Dampf kann auf verschiedenste Weise im oben genannten Verfahren nutzbringend eingesetzt werden.

[0048] Eine wirtschaftlich sinnvolle Nutzung des Dampfes ist beispielsweise die direkte Erwärmung von im Verfahren eingesetzten Vorrichtungen. Weiterhin kann der Dampf in weitere, wirtschaftlich innerhalb des Verfahrens nutzbare Energieformen umgewandelt werden, beispielsweise über dazu dem Fachmann bekannte Transformatoren in mechanische oder elektrische Energie.

[0049] Vorteilhafterweise wird die dabei gewonnene mechanische oder elektrische Energie im erfindungsgemäßen Verfahren zum Betrieb innerhalb des Verfahrens eingesetzter Vorrichtungen verwendet, so dass damit eine energieeffiziente und damit umweltfreundliche Verfahrensführung erreicht wird.

[0050] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens der oben beschriebenen Art.

[0051] Grundsätzlich können alle dem Fachmann bekannten Vorrichtungen zur Umsetzung von Propen mit einem Hydroperoxid, bevorzugt Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators bevorzugt eines Zeolith-Katalysators zu Propylenoxid eingesetzt und mit der Einrichtung zur Rückgewinnung von in dieser Umsetzung nicht-umgesetztem Propen gekoppelt werden. Beispiele für derartige Vorrichtungen sind u. a. im Rahmen der vorliegenden Anmeldung zitierten, die Herstellung von Propylenoxid betreffenden, Druckschriften und dem darin zitierten Stand der Technik beschrieben.

[0052] Allen Vorrichtungen gemeinsam ist ein Produkt-austrag welcher neben dem gewünschten Produkt Propylenoxid, nicht umgesetztes Propen, Propan und weitere Komponenten aufweist und aus welchem das Produkt Propylenoxid über dem Fachmann bekannte Verfahren möglichst vollständig abgetrennt wird. Der nach der Abtrennung des Propylenoxids verbleibende Rest des Produktaustrags wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Abstrom (1) in das erfindungsgemäße Verfahren zur Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen mittels der erfindungsgemäßen Vorrichtung zurückgeführt.

[0053] In einer im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Ausführungsform dieser Vorrichtung wird Propen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Zeolithkatalysators in wenigstens einem Reaktor, beispielsweise einem Rohrbündel-Reaktor als Hauptreaktor mit einem nachgeschalteten Rohr- oder Schacht-Reaktor als Nachreaktor umgesetzt.

[0054] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung zur Synthese von Propylenoxid durch Epoxidation von Propen, wobei diese eine Einrichtung zur Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen aus einem Abstrom dieser Synthese aufweist, welche wenigstens folgende Komponenten umfasst:

- (a) Stickstoffzuführungseinheit;
- (b) Kompressionseinheit;
- (c) Kondensationseinheit;
- (d) Membraneinheit;
- (e) Auftrennungseinheit;

wobei die Membraneinheit organophil ist.

[0055] Die Stickstoffzuführungseinheit (a) kann sich im Rahmen der Einrichtung zur Rückgewinnung an einer beliebigen Stelle vor der Kompressionseinheit (b) befinden. Die Stickstoffzuführung weist die für den Fachmann üblichen Bestandteile zur Schaltung und Lenkung der zuzuführenden Substanz auf, beispielsweise Weg-, Sperr-, oder Druckventile.

[0056] Im Rahmen der in der vorliegenden erfindungsgemäßen Einrichtung zur Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen können im allgemeinen als Kompressionseinheit (b) alle für die Komprimierung des dieser Einheit zugeführten Abstroms geeigneten Kompressoren, wie Hubkolben-, Membran-, Schrauben-, Rotations-, sowie Flüssigkeitsringkompressoren und Roots-Gebläse eingesetzt werden. Im Rahmen der Erfindung wird zur Komprimierung des Abstroms je nach dem gewünschten Druckbereich bevorzugt Schrauben- sowie Hubkolbenkompressoren eingesetzt.

[0057] Die Kondensationseinheit (c) ist mit der Kompressionseinheit (b) über dem Fachmann bekannte Verbindungsmittel, beispielsweise Rohrleitungen mit oder ohne Ventile zur Regulierung des Stromflusses, verbunden. Sie kann alle dem Fachmann bekannten und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Kondensatoren, wie beispielsweise wasser- oder luftgekühlte Rohrbündel- oder Plattenapparate aufweisen.

[0058] Weiterhin weist die Einrichtung zur Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen eine Membraneinheit (d) auf. Die Membraneinheit (d) steht über dem Fachmann für den vorliegenden Zweck bekannte Verbindungselemente, wie Verbindungsrohre und/oder Ventile mit der Kondensationseinheit (c) in Verbindung.

[0059] Im allgemeinen kann die Membraneinheit (d) im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle dem Fachmann bekannten organophilen Membranen aufweisen, welche zur Auftrennung des, die Kondensationseinheit (c) verlassenden gasförmigen Teilstroms T1 in ein Permeat T3 und ein Reten-

tat T4 im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

[0060] Unter organophilen Membranen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Membranen zu verstehen, durch welche die Auftrennung eines Eingangsstromes in einen an organischen Verbindungen reicheren (Permeat T3) und einen an organischen Verbindungen ärmeren (Retentat T4) Teilstrom, durch Gaspermeation ermöglicht wird.

[0061] Grundsätzlich wird die für den Stofftransport im Rahmen der Gaspermeation erforderliche Triebkraft durch eine Differenz des Partialdrucks bzw. der Partialfugazität der jeweils permeierenden Substanz auf beiden Seiten der jeweiligen Membran bzw. des jeweiligen Membranverbunds aufgebracht.

[0062] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt eine Membraneinheit (d) eingesetzt, welche wenigstens einen Verbund, welcher wenigstens eine Trennschicht und ein Trägermaterial aufweist, umfasst.

[0063] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung der oben beschriebenen Art, in welcher die Membraneinheit (d) wenigstens einen Verbund aus mindestens zwei Bestandteilen aufweist, wobei der ein Bestandteil wenigstens eine Trennschicht und der weitere Bestandteil wenigstens ein Trägermaterial aufweist.

[0064] Als Trägermaterial kann im Rahmen der Erfindung grundsätzlich jedes für diesen Zweck geeignete, dem Fachmann bekannte Trägermaterial, bevorzugt mit makroporösen Eigenschaften, eingesetzt werden, beispielsweise Schichten aus Tonen, Silicaten, Aluminiumoxiden, Metallpulvern oder einem Verbund aus zwei oder mehr der genannten Materialien. Ebenfalls als Trägermaterial kann im Rahmen der Erfindung ein Verbund aus wenigstens einem Vlies, Gewebe, Gewirke oder Gestricke aus beispielsweise Polyester, Polyphenylsulfid und wenigstens einer Schicht Polyetherimid, Polyvinylidenfluorid oder Polyacrylnitril (PAN) eingesetzt werden.

[0065] Auch integral-asymmetrische Membranen aus einem der aufgeführten Materialien und einer Dichteschicht welche sich auf einem porösen Trägermaterial befindet kann eingesetzt werden.

[0066] Als Trennschicht können im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich alle, dem Fachmann für diesen Zweck geeignet erscheinende Trennschichten eingesetzt werden, welche die Eigenschaft aufweisen, organische Komponenten bevorzugt vor Sauerstoff und Stickstoff permeieren zu lassen.

[0067] Die Trennschicht weist im Rahmen der Erfindung bevorzugt Polymere auf, welche im Temperaturbereich, den die Membraneinheit einnimmt, bevorzugt im Bereich von ungefähr -20 bis 50°C, gummiartiges Verhalten zeigen. Dies sind beispielsweise Silicone (Polyorganosiloxane), bevorzugt Polydialkylsiloxane mit C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkylketten, besonders bevorzugt Polydimethylsiloxane (PDMS) sowie Polyoctylmethylsiloxane (POMS).

[0068] Die Trennschicht kann im Rahmen der Erfindung über alle dem Fachmann bekannten Methoden mit dem wenigstens einem Trägermaterial verbunden sein. Bevorzugt wird die Trennschicht auf das wenigstens eine Trägermaterial durch Ausgießen einer Lösung des Polymeren und Trocknen desselben oder Auflaminieren des Polymeren oder durch Grenzflächenpolymerisation aufgebracht.

[0069] Die Membranen können innerhalb der Membraneinheit (d) in Form von den dem Fachmann bekannten Modulen, beispielsweise Rohr-, Platten-, Kissen- und Wickelmodulen zum Einsatz kommen. Auch ein Verbund aus mehreren neben oder hintereinander geschalteten Modulen innerhalb der Membraneinheit (d) ist möglich.

[0070] Im Rahmen der Erfindung weist die Membraneinheit (d) bevorzugt Taschen- oder/und Spiralwickelmodule

auf.

[0071] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung der oben beschriebenen Art, im Rahmen derer die Membraneinheit (d) wenigstens ein Taschen- oder ein Spiralwickelmodul aufweist.

[0072] In einer bevorzugten Ausführungsform der Membraneinheit (d) ist diese so ausgelegt, dass der mittels dieser Membraneinheit (d) realisierte Stufenschnitt, d. h. Stoffmengenstrom Permeat T3 zu Stoffmengenstrom des Teilstromes T1, welcher in die Membraneinheit (d) eingeführt wird im Bereich von 0,1 bis 0,99, bevorzugt 0,15 bis 0,9, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,8 liegt.

[0073] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer Membraneinheit (d) in der oben beschriebenen Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens wie oben ausgeführt, wobei die Membraneinheit (d) einen Verbund aufweist, dessen Trennschicht ein Polydialkylsiloxan, aufgebracht auf ein makroporöses Trägermaterial, aufweist.

[0074] Grundsätzlich weist die im Rahmen der erfindungsgemäßen Vorrichtung eingesetzte Auftrennungseinheit (e) alle dem Fachmann bekannten Bestandteile auf, welche notwendig sind, um Stoffgemische durch Destillation in bestimmte Fraktionen aufzutrennen. Im Rahmen der hierbei bevorzugt eingesetzten Rektifikationseinheit können alle dem Fachmann bekannten Destillationsapparaturen wie beispielsweise Kolonnen mit einer jeweils geeigneten theoretischen Bodenzahl, sowie geeignete Heiz- und Kühleinrichtungen eingesetzt werden.

[0075] Im Rahmen der vorliegenden erfindungsgemäßen Vorrichtung dient die Abtrennungseinheit (e) zur Auftrennung des ihr zugeführten Teilstroms T2 in einen propenarmen Teilstrom T2' und einen propenreichen Teilstrom T2'.

[0076] Vorteilhafter Weise wird durch die erfindungsgemäße Kombination der Einrichtungen (a) bis (e), vor allem durch den Einsatz der Membraneinheit (d) bei der Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen im Rahmen der in Rede stehenden Synthese von Propylenoxid ermöglicht, dass bei vorgegebenen Abreicherungsgrad bezüglich der kondensierbaren Komponenten bei niedrigerem Druck und/oder bei höheren Temperaturen kondensiert werden kann, oder dass bei der Vorgabe von Druck und Temperatur eine weitergehende Abreicherung des Stroms an Propen erzielt werden kann, als ohne die Membraneinheit (d).

[0077] Ohne die erfindungsgemäße Kombination einer Kompressionseinheit (b) und Kondensationseinheit (c) mit einer Membraneinheit (d), ist zur Erreichung eines annähernd gleichen Rückführungsgrades von etwa 95% an nicht-umgesetztem Propen aus dem die Propylenoxidsynthese verlassenden Abstrom (1) eine effektivere Kompression und Kondensation und die Zuführung von im Vergleich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren größeren Mengen an Stickstoff notwendig.

[0078] Somit ergibt sich gegenüber Rückgewinnungsprozessen ohne den Einsatz einer derartigen Kombination aus (a) bis (e) der Vorteil einer erheblichen Energieeinsparung, welche das Verfahren im Vergleich mit dem im Stand der Technik beschriebenen Verfahren ohne Einsatz der erfindungsgemäßen Membraneinheit (d) wirtschaftlicher und umweltfreundlicher macht.

[0079] Die in Rede stehende Erfindung soll im Folgenden anhand eines Beispiels näher erläutert werden.

#### Beispiel

[0080] Eine schematische Skizze einer bevorzugten Anordnung der Komponenten (a) bis (e) der erfindungsgemäßen Vorrichtung sowie der Verlauf des erfindungsgemäßen

Verfahrens ist in Fig. 1 gezeigt.

[0081] Aus dem Austrag einer kontinuierlichen Anlage zur Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid, aus welchem das Produkt Propylenoxid schon entfernt wurde, erhält man einen propenreichen, gasförmigen Abstrom (1) (164 NI/h mit 78 Vol.-% nicht-umgesetztem Propen, 6 Vol.-% Propan und 2,5 Vol.-% Sauerstoff) aus welchem das nicht-umgesetzte Propen zurückgewonnen werden soll.

[0082] Der propenreiche Abstrom (1) wird zunächst mit dem Permeat T3 aus der Membraneinheit (d) und über die Stickstoffzuführungseinheit (a) mit 77 NI/h Stickstoff gemischt.

[0083] Dieses Gemisch wird dann mittels der Kompressionseinheit (b) auf 20 bar komprimiert und in der nachfolgenden Kondensationseinheit (c) auf 10°C abgekühlt. Das Kondensat, der Teilstrom T2 (134 g/h), enthält 86 Gew.-% des nicht-umgesetzten Propens, 7 Gew.-% Propan und weniger als 0,2 Gew.-% Sauerstoff und wird im Anschluss in eine konventionelle Rektifikationseinheit (e) (C3-Splitter) überführt.

[0084] In der Rektifikationseinheit (e) wird das nicht-umgesetzte, im Kondensat T2 enthaltene Propen (95% des sich im Abstrom (1) befindlichen nicht-umgesetzten Propens) als Teilstrom T2' destillativ von dem sich in T2 befindlichen Rest T2", welcher als Hauptkomponente Propan aufweist abgetrennt und als Edukt in das Verfahren zur Synthese von Propylenoxid durch Epoxidation von Propen wieder zurückgeführt.

[0085] Die nicht kondensierbaren Anteile, Teilstrom T1, werden bei 20 bar der Membraneinheit (d) zugeführt, welche eine Membran, bestehend aus Polydimethylsiloxan als Trennschicht und Polyetherimid als Trägerschicht, (Fläche 1 m<sup>2</sup>) aufweist.

[0086] Aus dieser Einheit erhält man ein gasförmiges Retentat T4 (100 NI/h, 7 Vol.-% Propen, 0,6 Vol.-% Propan, 88 Vol.-% Stickstoff und 4 Vol.-% Sauerstoff) das entspannt wird und als Abgas aus dem Verfahren abgeleitet wird.

[0087] Das gasförmige Permeat T3 (100 NI/h, 72 Vol.-% an nicht-umgesetztem Propen, 5 Vol.-% Propan und 2 Vol.-% Sauerstoff) fällt bei Normaldruck an und wird wie oben beschrieben vor der Kompressionseinheit (b) in das Rückgewinnungsverfahren zurückgeführt.

[0088] Mit Hilfe dieser erfindungsgemäßen Verfahrensführung können bis zu 95% des im Abstrom (1) enthaltenen und bei der Synthese von Propylenoxid nicht-umgesetzten Propens in einer sicheren und effektiven Weise mit einem hohen Reinheitsgrad von mindestens 95 Gew.-% zurückgewonnen und erneut in das Propylenoxidsyntheseverfahren zurückgeführt werden.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Abstrom aus der PO-Synthese
- a Stickstoffzuführungseinheit
- b Kompressionseinheit
- c Kondensationseinheit
- d Membraneinheit
- e Auftrennungseinheit
- T1 gasförmiger Teilstrom
- T2 Kondensat
- T2' propenreicher Teilstrom
- T2" propenarmer Teilstrom
- T3 Permeat
- T4 Retentat

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese von Propylenoxid durch Ep-

oxidation von Propen, wobei nicht-umgesetztes Propen ganz oder teilweise aus einem Abstrom dieser Synthese zurückgewonnen wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstrom ganz oder teilweise wenigstens folgenden Schritten zur Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen unterworfen werden:

- (i) Zuführung von Stickstoff;
- (ii) Kompression;
- (iii) Kondensation;
- (iv) Gaspermeation; und
- (v) Auftrennung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (iii) eine Aufteilung in zwei Teilstrome T1 und T2 erfolgt, wobei der gasförmige Teilstrom T1 Schritt (iv) und der wenigstens eine flüssige Phase aufweisende Teilstrom T2 Schritt (v) zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilstrom T2 in Schritt (v) in einen propenreichen Teilstrom T2' und einen propenarmen Teilstrom T2" aufgetrennt wird, wobei der Teilstrom T2' als Edukt in das Syntheseverfahren von Propylenoxid durch Epoxidation von Propen zurückgeführt wird und der Teilstrom T2" weiteren Schritten zugeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilstrom T2" in einem weiteren Schritt zur Energiegewinnung eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (iv) eine Aufteilung in zwei Teilstrome, das Permeat T3 und das Retentat T4, erfolgt, wobei das Permeat T3 einen höheren Anteil an organischen Komponenten aufweist als Retentat T4 und vor Schritt (ii) in das Verfahren zurückgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Retentat T4 als Abgas aus dem Verfahren entfernt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompression in Schritt (ii) in einem Bereich von 15 bar bis 25 bar durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in Schritt (iii) in einem Bereich von -20°C bis 50°C durchgeführt wird.

9. Vorrichtung zur Synthese von Propylenoxid durch Epoxidation von Propen, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Einrichtung zur Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen aus einem Abstrom dieser Synthese aufweist, welche wenigstens folgende Komponenten umfasst:

- (a) Stickstoffzuführungseinheit;
- (b) Kompressionseinheit;
- (c) Kondensationseinheit;
- (d) Membraneinheit; und
- (e) Auftrennungseinheit;

wobei die Membraneinheit organophil ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Membraneinheit wenigstens einen Verbund aus wenigstens zwei Bestandteilen aufweist, wobei der eine Bestandteil wenigstens eine Trennschicht und der weitere Bestandteil wenigstens ein Trägermaterial aufweist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Membraneinheit wenigstens ein Taschen- oder ein Spiralwickelmodul aufweist.

12. Verwendung einer Membraneinheit in einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Membraneinheit einen Verbund aufweist, dessen Trennschicht ein Polydialkylsiloxan aufgebracht auf wenigstens ein makroporöses Trägermaterial aufweist. 5

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

10

15

20

25

30

35

40

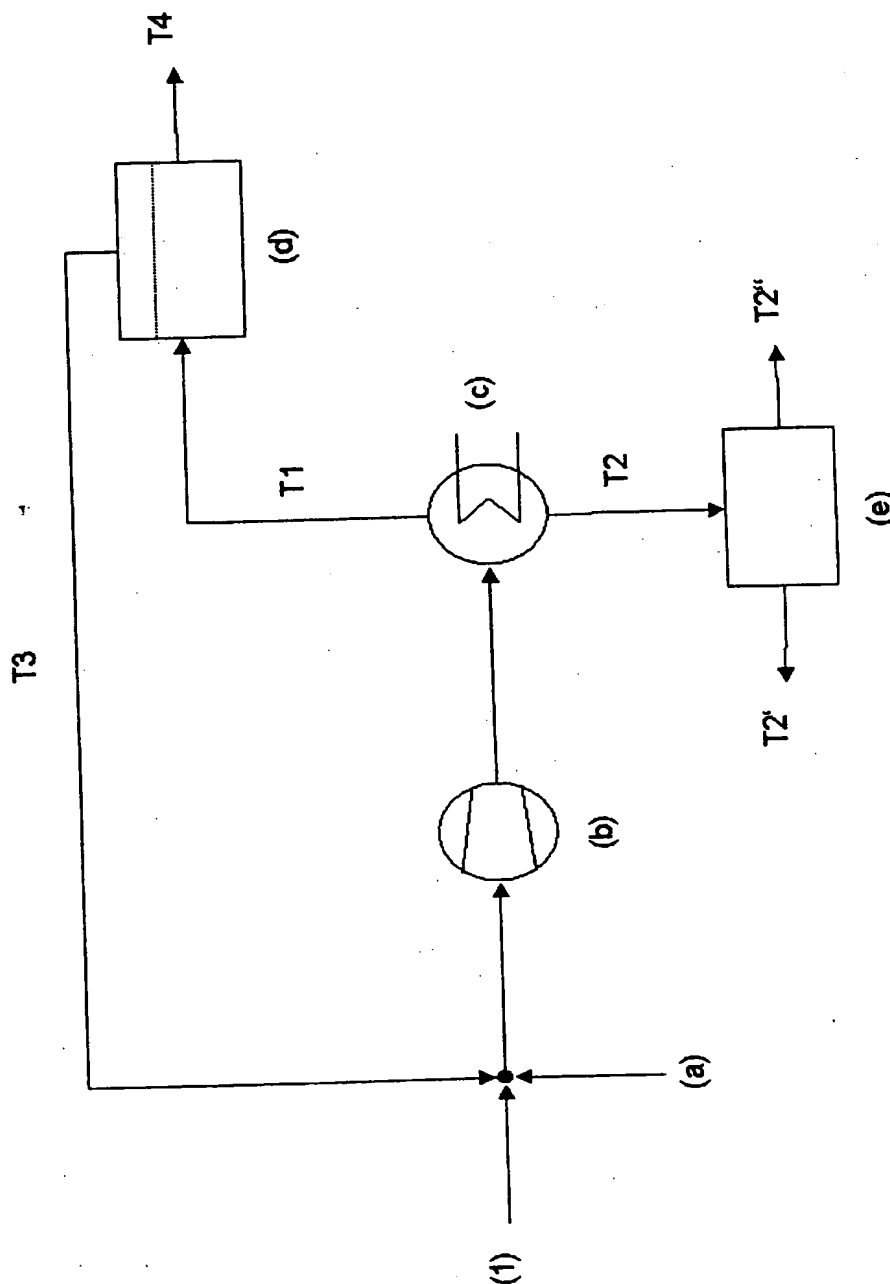
45

50

55

60

65



Figur 1